

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 19220051301761

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

单、多活性中心种类 PP 催化剂及
丙烯聚合过程的 Monte Carlo 模拟
Monte Carlo Simulation for Single- and Multi-site
Type PP Catalyst and Propylene Homopolymerization

王 炜

指导教师姓名: 罗正鸿 副教授

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2008 年 5 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘 要

单、多活性中心种类（下文皆称“单/多活性中心种类”）聚丙烯（PP）催化剂（分别以茂金属催化剂和 Ziegler-Natta 催化剂为各自代表）在各自领域发展已有多时，但对二者系统的研究和比较却鲜见报道。丙烯均聚反应催化剂的活性中心类型及其对应的一整套完整参数，以及反应过程中质量和热量传递阻力等都足够对丙烯聚合过程和聚合产物特性产生重要影响。本论文基于微观尺度对丙烯均聚过程建模，内容包括：

1、构建不考虑质量和热量传递只区分催化剂单、多活性中心种类的 Monte Carlo 模型，得到了一系列诸如产率、活性中心分率等随时间变化的聚合反应动力学结果以及聚合产物分布性质等信息，同时还考察了重要的链转移试剂氢气对丙烯均聚过程和产物性质的影响。模型得到了文献数据的验证（单、多活性中心种类模型与文献结果相关系数分别为 0.9925 和 0.9923），证实了 Ziegler-Natta 催化剂具有多活性中心种类的假定，同时也得出了一系列对工业生产有用的结果。模型结果告诉我们聚烯烃催化剂（比如 Ziegler-Natta 催化剂）多活性中心种类的性质对聚合产物的多分散性指数的影响是十分显著的。同时通过考察氢气浓度对聚合反应的影响得到，氢气对反应速率影响甚微，但对统计链长随时间变化以及产物多分散指数的影响较大，氢气会抑止聚合产物的链长增长，更高的氢气浓度下得到的聚丙烯多分散指数也更大。

2、考虑到单/多活性中心种类 Monte Carlo 模型在预测产物多分散指数时因其固有缺陷（不考虑扩散作用）而导致结果不够准确，本论文继续从微观尺度模拟聚合反应动力学出发，同时考虑丙烯聚合反应中所存在的催化剂破碎机制和复制现象，借鉴前人所广泛采用的描述此类现象和机制的物理模型，建立耦合扩散作用以及质量和热量传递阻力同时又区分单/多活性中心种类催化剂的丙烯均聚 Monte Carlo 模型——单/多活性中心种类多层 Monte Carlo 模型。模型对我们之前的分析和预测进行验证，模拟结果从丙烯均聚反应动力学，物理扩散作用以及产物分子量及其分布等方面展开。单/多活性中心种类多层 Monte Carlo 模型得到的聚合产率随时间变化曲线与文献值的相关性（单/多活性中心种类模型分别为 0.9990 和 0.9993）比之前单/多活性中心种类 Monte Carlo 模型准确性更高。同时模型给出的数据结果能让我们对丙烯均聚这样一个反应-扩散体系有更好的微观

理解。模型对单/多活性中心种类催化体系多分散指数的良好预测很好支持了前一章的分析和预测，也充分说明了扩散作用对产物性质有着重要影响（扩散效应使聚合产物多分散指数变宽），以及我们所提出模型在模拟聚合过程，预测产物性质方面的优越性。

关键词：Monte Carlo 模拟；单/多活性中心种类催化剂；丙烯聚合动力学；多层 Monte Carlo 模型

Abstract

Single- and multi-site type (single-/multi-site type) catalyst for propylene polymerization has been developed such a long time individually within its own field. However, the comprehensive research and comparison between these two polymerization systems is not common. Except for number and type of catalyst active center as well as the corresponding entire set of parameters, the mass and heat transfer resistance during the reaction can make significant contributions to have an impact on the propylene polymerization itself and the polymer properties. Based on the microscopic modeling of propylene homopolymerization, this paper aims to:

1, Construct a Monte Carlo model for single-/multi-site type catalyst without mass and heat transfer resistance consideration. The model presents a series of homopolymerization dynamics results including yield, active center fraction vs. time as well as polymer chain length distribution information. The effect taken by the well known transfer agent of hydrogen on the polymerization and product property is also investigated by this model. The validation has been made with data from publication (correlation coefficients of single-site and multi-site type model can be up to 0.9925, 0.9923, respectively). The model supports the hypothesis that Ziegler-Natta catalyst has nature of multi-site type, along with numerous helpful data for industrial use. We may conclude from the model results that the nature of catalyst multi-site type can remarkably take effect on the polymer polydispersity index (PDI). Moreover, the existence of hydrogen makes tiny change to the polymerization rate, but huge differences on the chain length evolution and product PDI. The higher concentration of hydrogen can lead to a shorter polymer number-average chain length but a higher polypropylene polydispersity index.

2, Considering the fact that due to a intrinsic limitation that the single-/multi-site type Monte Carlo model suffers (regardless of the mass and heat transfer phenomena taking place in polymer particle or in the polymerization reactor), the results can not be so satisfactory, especially the PDI. This paper continues to simulate propylene polymerization kinetics from the microscopic viewpoint, along with the consideration

of catalyst fragmentation and replication phenomenon during polymerization (and the physical models people have adopted to describe such kind of phenomenon and mechanism), creates a novel single-/multi-site type multi-layer Monte Carlo model. The model takes into consideration both mass and heat transfer resistance as well as the catalyst single-/multi-site type nature. The model corroborates our analysis and prediction, and presents results such as polymerization dynamics, physical diffusion effect, polymer molecular weight and its distribution, *etc.* The correlation coefficients of yield curve derived from multi-layer Monte Carlo model can be up to 0.9990 and 0.9993, respectively, both more accurate than the results from Monte Carlo model. And meanwhile, the model offers a more profound understanding of propylene homopolymerization within such microscopic reaction-diffusion system. The model can make better prediction of PDI in the reaction system, and proves the fact that inter- and intra-particle diffusion effect can have a distinct influence on the product property (diffusion effect can make polymer PDI much higher). The model does have a preciseness and advantage in simulating the polymerization process and predicting the product property.

Key word: Monte Carlo simulation; single-/multi-site type catalyst; propylene polymerization kinetics; multi-layer Monte Carlo model

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 聚丙烯催化剂的发展.....	1
1.1.2 单/多活性中心理论	3
1.2 微观尺度丙烯聚合机理建模的研究现状	4
1.3 Monte Carlo 方法在模拟聚合反应中的应用	8
1.4 本论文的研究思路和架构	12
参考文献	13
第二章 单/多活性中心种类催化体系的丙烯均聚Monte Carlo模拟.....	17
2.1 丙烯均聚的反应动力学研究	17
2.1.1 丙烯均聚反应机理 ^[1]	17
2.1.2 丙烯均聚反应动力学.....	18
2.1.3 本论文采用的动力学方程及参数.....	20
2.1.3.1 多活性种类催化体系丙烯均聚动力学方程及参数.....	20
2.1.3.2 单活性种类催化体系丙烯均聚动力学方程及参数.....	21
2.2 单/多活性中心种类催化体系的丙烯均聚Monte Carlo模拟算法	22
2.3 模拟结果与讨论	25
2.3.1 丙烯均聚的反应动力学研究.....	25
2.3.2 丙烯均聚过程的MWD研究	28
2.3.3 丙烯均聚过程氢气浓度对反应的影响.....	31
2.4 小结	35
参考文献	36
第三章 耦合扩散作用的单/多活性中心种类催化体系的丙烯均聚	
Monte Carlo模型.....	38
3.1 问题的提出	38
3.1.1 催化剂破碎机制和复制现象.....	38
3.1.2 数学模型.....	40
3.2 研究目标	43
3.3 模型描述	44
3.4 模型算法及参数选择	47

3.5 结果与讨论	50
3.5.1 聚合反应动力学	50
3.5.2 物理扩散研究	54
3.5.3 分子量及其分布	58
3.6 小结	61
参考文献	62
第四章 结论与展望	66
作者攻读硕士学位期间撰写的论文	68
致谢	69

Contents

Abstract.....	I
Abstract.....	III
Chapter 1:	
Introduction.....	1
1.1 Preface.....	1
1.1.1 Development and Status Quo about PP Catalyst	1
1.1.2 Theory of Single-/Multi-active Center.....	3
1.2 Status Quo of Propylene Homopolymerization Microscale Modeling 4	
1.3 Application of Monte Carlo Method in Polymerization Modeling.....8	
1.4 Ideation and Structure of this thesis.....	12
References.....	13
Chapter 2:	
Monte Carlo Simulation of Single-/Multi-site Type Catalyst for	
Propylene Homopolymerization.....	17
2.1 Research about Propylene Homopolymerization Kinetics.....	17
2.1.1 Mechanism ^[1]	17
2.1.2 Polymerization Kinetics.....	18
2.1.3 Kinetic model and Parameters	20
2.1.3.1 Kinetic model and Parameters for Multi-site Type Catalyst	
System.....	20
2.1.3.2 Kinetic model and Parameters for Single-site Type Catalyst	
System.....	21
2.2 Model Algorithm	22
2.3 Results and Discussion.....	25
2.3.1 Polymerization Dynamics.....	25
2.3.2 MWD Study	28
2.3.3 Effect of Hydrogen	31
2.4 Conclusion	35
References.....	36
Chapter 3:	

Models of Single-/Multi-site Type Catalyst for Propylene

Homopolymerization with Diffusion Effect Consideration38

3.1 Motivation.....38

3.1.1 Catalyst Fragmentation Mechanism and Replication Phenomenon38

3.1.2 Mathematical Model40

3.2 Research Objectives.....43

3.3 Model Methodology44

3.4 Algorithm and Parameters.....47

3.5 Results and Discussion.....50

3.5.1 Polymerization Dynamics50

3.5.2 Physical Diffusion Study54

3.5.3 Molecular Weight and its Distribution.....58

3.6 Conclusion61

References62

Chapter 4:

Concluding Remarks and Prospective Advice66

Publication during Author's Master Period.....68

Acknowledgments69

第一章 绪论

1.1 引言

1.1.1 聚丙烯催化剂的发展

聚丙烯(Polypropylene, 简称PP)是五大通用树脂之一。自 1998 年以来,世界聚丙烯的消费量以年均约 9.5%的速度增长,聚丙烯产品也逐渐成为世界合成树脂中发展最快,品种开发最活跃、应用范围最广的品种之一,而其中最关键因素在于丙烯聚合催化剂技术的飞速发展。自 1954 年Natta用 $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$ 催化剂合成出等规PP以来,Ziegler-Natta催化剂已发展至第六代,催化剂的活性已由最初的几十倍提高到几万倍,PP的等规度已达到大于 98%的水平,生产工艺也大为简化。前五代统称为非均相Ziegler-Natta催化剂体系,而以茂金属为代表的第六代催化剂体系正逐渐成为烯烃聚合催化剂领域研究开发热点,它极大地改善了PP树脂的性能,拓宽了PP树脂的品种和应用领域,已有工业化产品问世,并开始对传统Ziegler-Natta聚丙烯催化剂产生巨大冲击。各代催化剂的性能比较如Table 1.1 所示。

多数烯烃聚合工业过程中所使用的是非均相 Ziegler-Natta 催化体系(所有的聚乙烯中大约 43%由非均相 Ziegler-Natta 催化,而几乎所有聚丙烯树脂都是由非均相 Ziegler-Natta 催化得到)。传统可溶 Ziegler-Natta 催化剂并未在工业中得到广泛应用,这主要是因为其稳定性不够,立体化学控制不充分。然而这种情况将可能在不远的将来随着以茂金属为代表的催化剂体系的发展有所改变。与烷氧基铝和其他助催化剂混合的茂金属催化剂可以催化得到高产率、和一定程度微结构控制的聚烯烃,而这是传统 Ziegler-Natta 催化剂无法做到的。尽管茂金属催化剂成本几乎比传统 Ziegler-Natta 催化剂大一个数量级,但其催化得到的烯烃产量增长几乎是 Ziegler-Natta 的 3 倍,达到每年 25%~35%。更为出色的产品性质被认为是茂金属催化产量巨增的主要原因,因此人们预测未来 10 年里,茂金属催化得到的聚烯烃产量会有巨大的飞跃。

严格来讲,Ziegler-Natta催化剂是IV-VIII主族的过渡金属盐和 I -III主族的烷基金属(助催化剂)的混合物。常见的过渡金属包括Ti、V、Co、Cr和Ni,但并不是所有的组合都对单体有活性。根据Boor^[2]的研究,带有乙基和异丁基配体的有机金属铝化合物诸如 AlEt_3 (TEA)、 $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ (DEAC)、 Al-i-Bu_3 以及 ZnEt_2 等作

助催化剂更为合适。助催化剂性质和种类对聚合反应速率、聚合产率、等规度和共聚单体合并等都有直接影响。Ziegler-Natta催化剂被用于烯烃和二烯烃聚合反应。

茂金属催化剂是有机金属配合物的混合物，其结构是由锆、铪和钛等过渡金属以及与其相连的茂环组成。甲胺环氧乙烷用作助催化剂。

Table 1.1 各代聚丙烯催化剂的性能^[1]

各代催化剂性能的比较		活性/kgPP/(g cat) ^① (kgPP/gTi)	等规度 (%)	MWD PI	形态 控制	工艺要求
1	δ -TiCl ₃ 0.33AlCl ₃ +DEAC	0.8~1.2 (3~5)	90~94		不能 ^②	脱灰、 脱无规
2	δ -TiCl ₃ /Ether+DEAC	3~5 (12~20)	94~97		不能	脱灰
3	TiCl ₄ /Ester/MgCl ₂ +AlR ₃ /Ester	5~10 (~30)	90~95	5~6	球型	脱无规、 不脱灰
4	TiCl ₄ /Diester/MgCl ₂ +TEA/Silane	10~25 (300~600)	95~99	4~5	球型	不脱灰、 不脱无规
5	TiCl ₄ /Diether/MgCl ₂ +TEA/Silane	25~35 (700~1200)	95~99	3~4	球型	不脱灰、 不脱无规
6	茂金属+MAO	(5×10 ³ ~9×10 ³) (以锆计) ^③	90~99 ^④	2	可能 成功	不脱灰、 不脱无规

① 聚合条件：己烷浆液，70℃，0.7MPa，4h，加氢控制分子量（括弧内的数值为本体聚合条件：70℃，2h，加氢）。

② 只有用烷基铝还原的三氯化钛，在粒径为 200~300μm 时才行。

③ 聚合时间为 1h。

④ 用核磁共振法测得的等规五元组含量。

负载型催化剂是一个固体载体表面物理或化学支撑的催化剂分子。不考虑催化剂的类型，只有那些载体表面附着的活性位可以发生聚合反应。因此，我们通常使用大表面积的载体，因为这样可以得到单位体积下更多可反应的活性中心。通常来讲，大多数催化剂载体，其表面积可达到 10-250m²/g。

经典 Ziegler-Natta 催化剂载体是由硅和氯化镁组成。茂金属负载于一系列无

机和有机载体上,但大多为硅。氯化镁是一种晶体状,离子型固体,Ziegler-Natta 催化剂的活性中心通过同行的栅格取代被插入载体中。另一方面,硅载体为无定型固体,用高温煅烧将铬的氧化物固定于硅的表面。尽管有许多取代技术比如茂金属与硅载体间的共价键,但茂金属通常被吸收在硅的表面。这些催化体系本质上与传统化学观点有很大不同,因此所生产的聚烯烃也有很多与众不同的性质。

1.1.2 单/多活性中心理论

以Ziegler-Natta催化剂为代表的非均相催化体系有着一个让人好奇的性质:它们催化得到的聚合产物有很宽的分子量分布(MWD,多分散指数可达 5-10 甚至更大)。对此有两种解释:其一认为聚合反应受扩散控制导致分布增宽^[3,4];其二认为催化剂有多于一种的活性中心,生成分子量各不相同的多种产物^[5,6]。多数研究者赞同后者,且很多实验证据也支持此说^[7]。普遍观点认为^[8,9]非均相 Ziegler-Natta 催化体系存在两种或两种以上不同类型的活性中心(active site),每一种活性中心又有着各自与众不同的链增长、链转移与链终止、链失活速率,以及不同的立体选择性等等。从而,非均相 Ziegler-Natta 催化剂催化得到混合物从分子层面来说,每种活性中心上催化得到的产物都有着不同的平均链长及其分布、化学组成和不同的立体规整度。整体来讲,聚合产物是具有不同动力学特性的活性中心催化产物的混合物,这正好是从聚合产物宽分子量分布等特性所反映出来。

与之相对应,对于单活性中心种类催化剂^[8](single site type),比如均相 Ziegler-Natta 催化剂,多数茂金属催化剂等等,它们的活性中心所表现出来的动力学特性都是一样的,每一种活性中心上的聚合物链长度几乎完全相同,从整体来看,得到产物也具有分子量分布窄等特点。

近年来,人们从实验研究出发,证明了 Ziegler-Natta 催化剂多种活性中心的存在。

Rincon-Rubio 等人^[10]从 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 催化剂系统使用 TEA 助催化剂和 DPMS 外给电子体的聚丙烯庚烷淤浆体系的多分散性大约 5 左右。我们注意到随着聚合反应时间数均分子量有小量减少。研究表明 2 种活性中心来描述平均分子量、多分散性和反应速率数据是足够的。对聚丙烯来说,第一种活性中心被认为比第二种活性中心更活泼,但数量略少,且第一种活性中心随时间会向第二种活性中心转

化。Kissin^[11]采用了一种更加严格的方法，他利用理想Flory分布的叠加去拟合TiCl₄/MgCl₂·TEA催化剂催化得到的整个GPC等规聚丙烯分子量分布。Kissin研究数据表明，需要5个独立的分布来拟合整个分子量分布。

Kakugo等人^[12]就多活性提出了更进一步的证据。他们研究中，TiCl₃·DEAC催化剂催化得到的等规聚丙烯用温度提升洗脱法（TREF）来分馏。我们发现聚合物等规度的宽逐级分布，从而得出催化剂表面有2种等规活性中心的结论。有关不同等级的给电子体（内和外）的研究也表明无规和等规聚合物中不同活性中心的存在。

此外，范志强等人^[13~15]的实验研究也证明了Ziegler-Natta催化剂多活性中心的存在。

Ziegler-Natta 催化剂催化得到的聚烯烃其分子量分布和化学组成分布的复杂性，成为了聚合物质量控制的难题。聚烯烃的多数性质一般都是用平均值来表征。熔融流动指数（表征平均分子量）、熔融指数比（表征多分散性）和本体密度（表征共聚物组成或短链分支度）的值在工业中经常得到应用。然而，一般来讲，聚合物的宏观性质，尤其是聚烯烃，不会由平均值唯一决定，这是因为拥有相同平均性质的聚合物可能会拥有完全不同的其他性质。即使在很多实际应用中，对聚丙烯全体分子量分布的了解也是不够充分的，因为分子链的不同立体规整性。同样的，除了链长以外，确定共聚物平均组成或是平均分支度都是有必要的。而这对于非均相 Ziegler-Natta 催化剂来说会变的很复杂，因为 Ziegler-Natta 催化剂催化得到的产物会出现宽（或多峰）分子量分布和化学组成分布。

研究聚合产物的分子量分布（MWD）有助于掌握聚合微观机理、活性中心性质等重要信息，且对实现有效控制分子量分布从而改善聚合物性能也十分重要。

另外，值得一提的是，在大多数聚合条件下，聚合过程中颗粒间的热量和质量传递阻力会对聚合过程有相当大的影响，并一定程度使分布进一步变宽。

1.2 微观尺度丙烯聚合机理建模的研究现状

Ray^[16]在1988年提出，烯烃聚合过程的建模大致可以分三个尺度进行研究，它们分别是宏观尺度（macroscale）、介观尺度（mesoscale）和微观尺度

(microscale), 如Figure 1.1 所示。宏观尺度 ($>1\text{m}$) 模型是为了模拟混合和反应器特性, 它描述的对象是聚合反应器的宏观反应行为, 比如非理想混合, 反应器停留时间分布和颗粒粒径分布, 颗粒夹带, 气液传质以及聚合反应热移除等。介观尺度 ($>10^{-3}\text{--}10^{-2}$) 模型主要用来模拟颗粒间、粒子内部和界面的交互作用, 尤其是传热和传质模拟。这些过程依次需要颗粒形态变化和单体吸附的模型。介观尺度模型中聚合物可能会发生凝集, 也有可能发生颗粒碎裂。此类模型同样也是宏观尺度连续方法以及微观尺度的离散方法之间的分界。微观尺度模型主要用来解释聚合反应动力学以及催化剂的活性中心种类。此类模型需要确定烯烃聚合反应机理, 考虑与反应动力学有关的微观过程, 研究活性中心的本质, 比如活性中心的形成、立构规整性的起因、多种活性中心之间的转化、催化剂的失活以及反应条件和杂质对活性中心的影响等。

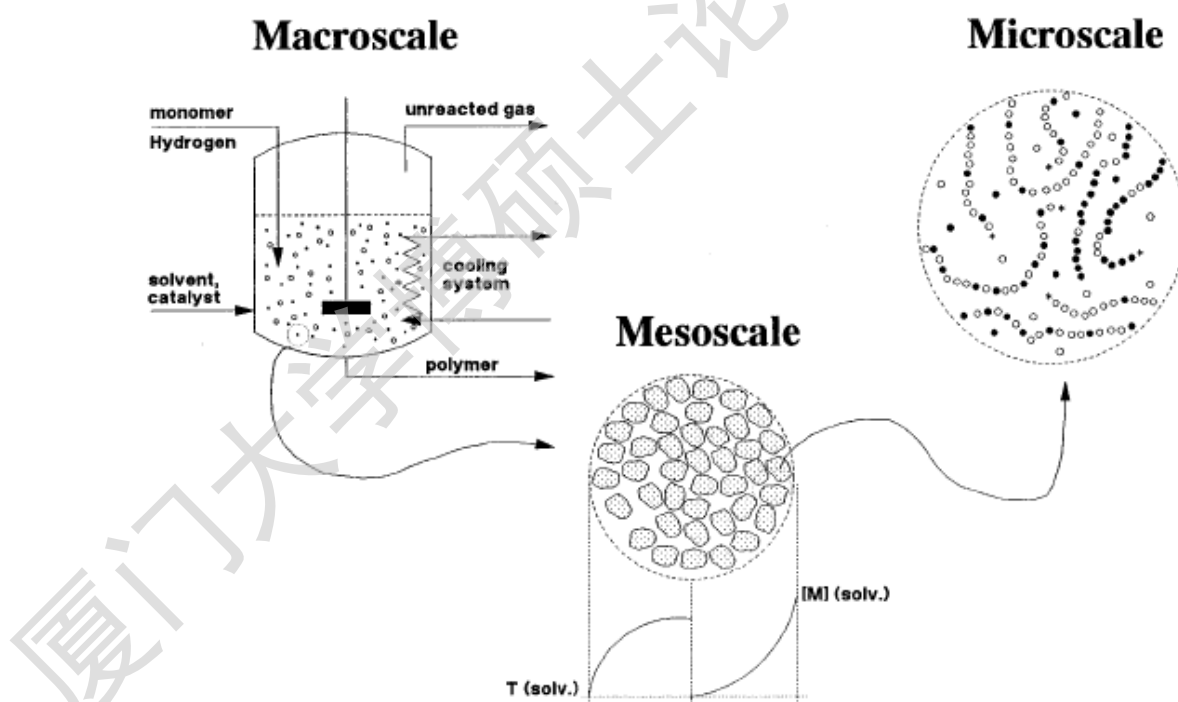


Figure 1.1 Levels of mathematical modeling^[16]

微观尺度模型是本论文的研究出发点。就“单/多活性中心种类”PP 催化剂的丙烯聚合微尺度研究而言, 我们皆在建立能够描述丙烯聚合过程 (包括动力学和扩散过程) 的模型并通过此模型定性解释“单/多活性位理论”, 定量描述包括聚合反应动力学特征, 催化剂活性中心种类、分子扩散等因素对聚合反应及产物性

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库